

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**





⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 30 462 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 23 C 22/34**  
C 09 D 5/08

⑳ Aktenzeichen: 100 30 462.1  
㉑ Anmeldetag: 21. 6. 2000  
㉒ Offenlegungstag: 3. 1. 2002

= H 4787

DE 100 30 462 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Schenzle, Bernd, Dr., Troy, Mich., US; Quellhorst,  
Heike, Dr., 40217 Düsseldorf, DE; Koch, Alina  
Monica, 40225 Düsseldorf, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ **Haftvermittler in Konversionslösungen**

⑤⑦ Wäßrige Lösung zum Erzeugen einer Konversions-  
schicht auf Metalloberflächen, die einen pH-Wert im Be-  
reich von 1,5 bis 6 aufweist und die komplexe Fluoride  
von Ti, Zr, Hf, Si und/oder B in einer solchen Menge, daß  
der Gehalt an Ti, Zr, Hf, Si und/oder B 20 bis 500 mg/l be-  
trägt, und 0,1 bis 2 g/l haftvermittelnde Lackadditive ent-  
hält und wobei die Zusammensetzung der wäßrigen Lö-  
sung so gewählt wird, daß auf der metallischen Oberflä-  
che keine kristalline zinkhaltige Phosphatschicht entsteht.  
Vorzugsweise enthält das Lackadditiv ein Element M, aus-  
gewählt aus B, Al, Si, Ti und Zr, wobei vorzugsweise an  
das Element M mindestens eine Hydroxylgruppe und ein  
oder mehrere organische Reste R gebunden sind, wobei  
der organische Rest oder die organischen Reste R unab-  
hängig voneinander ausgewählt sind aus Kohlenwasser-  
stoffresten mit 3 bis 16 C-Atomen oder aus Resten  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Y, wobei x eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 10  
bedeutet und Y eine Hydroxylgruppe, eine Mercapto-  
gruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, eine  
Carboxylgruppe, ein Acryl- oder Methacrylsäurerest oder  
eine Oxiran-Gruppe oder jeweils ein Molekülfragment  
darstellt, das eine oder mehrere der genannten Gruppen  
oder Säurereste enthält.

DE 100 30 462 A 1

[0001] Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen, auf denen eine korrosionsschützende Konversionsschicht erzeugt wird. Diese Konversionsschicht dient als Haftgrund für eine nachfolgende Lackierung.

[0002] Für die Abscheidung korrosionsschützender Schichten auf blanken Metalloberflächen zur Erhöhung des Korrosionsschutzes besteht ein umfangreicher Stand der Technik. Im folgenden sind einige Beispiele für Dokumente aufgeführt, die insbesondere die chromfreie Behandlung von Aluminiumoberflächen zum Gegenstand haben. In der Regel ist eine derartige Behandlung auch für Zinkoberflächen und gegebenenfalls auch für Eisenoberflächen geeignet. Der hierbei gebrauchte Begriff "Konversionsbehandlung" sagt aus, daß Komponenten der Behandlungslösung mit der Metalloberfläche chemisch reagieren, wodurch eine Korrosionsschutzschicht entsteht, in die sowohl Komponenten der Behandlungslösung als auch Metallatome aus der Metalloberfläche eingebaut sind.

[0003] Die chromfreie Konversionsbehandlung von Aluminiumoberflächen mit Fluoriden von Bor, Silicium, Titan oder Zirkonium in Verbindung mit organischen Polymeren ist zur Erzielung eines permanenten Korrosionsschutzes und zur Erzeugung einer Grundlage für eine anschließende Lackierung prinzipiell bekannt:

Die US-A-5 129 967 offenbart Behandlungsbäder für eine No-Rinse-Behandlung (dort als "dried in place conversion coating" bezeichnet) von Aluminium, enthaltend

- a) 10 bis 16 g/l Polyacrylsäure oder deren Homopolymere,
- b) 12 bis 19 g/l Hexafluorozirkonsäure,
- c) 0,17 bis 0,3 g/l Fluorwasserstoffsäure und
- d) bis zu 0,6 g/l Hexafluorotitansäure.

[0004] EP-B-8 942 offenbart Behandlungslösungen, vorzugsweise für Aluminiumdosen, enthaltend

- a) 0,5 bis 10 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon und
- b) 0,2 bis 8 g/l an mindestens einer der Verbindungen  $H_2ZrF_6$ ,  $H_2TiF_6$  und  $H_2SiF_6$ , wobei der pH-Wert der Lösung unterhalb von 3,5 liegt,

sowie ein wäßriges Konzentrat zum Wiederauffrischen der Behandlungslösung enthaltend

- a) 25 bis 100 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon,
- b) 25 bis 100 g/l von mindestens einer der Verbindungen  $H_2ZrF_6$ ,  $H_2TiF_6$  und  $H_2SiF_6$ , und
- c) eine Quelle freier Fluoridionen, die 17 bis 120 g/l freies Fluorid liefert.

[0005] DE-C-24 33 704 beschreibt Behandlungsbäder zur Erhöhung der Lackhaftung und des permanenten Korrosionsschutzes auf u. a. Aluminium, die 0,1 bis 5 g/l Polyacrylsäure oder deren Salze oder Ester sowie 0,1 bis 3,5 g/l Ammoniumfluorozirkonat, berechnet als  $ZrO_2$ , enthalten können. Die pH-Werte dieser Bäder können über einen weiten Bereich schwanken. Die besten Ergebnisse werden im allgemeinen erhalten, wenn der pH bei 6-8 liegt.

[0006] US-A-4 992 116 beschreibt Behandlungsbäder für die Konversionsbehandlung von Aluminium mit pH-Werten zwischen etwa 2,5 und 5, die mindestens drei Komponenten enthalten:

- a) Phosphationen im Konzentrationsbereich zwischen  $1,1 \times 10^{-5}$  bis  $5,3 \times 10^{-3}$  mol/l entsprechend 1 bis 500 mg/l,
- b)  $1,1 \times 10^{-5}$  bis  $1,3 \times 10^{-3}$  mol/l einer Fluorosäure eines Elements der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si (entsprechend je nach Element 1,6 bis 380 mg/l) und
- c) 0,26 bis 20 g/l einer Polyphenolverbindung, erhältlich durch Umsetzung von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Aminen.

[0007] Dabei ist ein Molverhältnis zwischen der Fluorosäure und Phosphat von etwa 2,5 : 1 bis etwa 1 : 10 einzuhalten.

[0008] WO 92/07973 lehrt ein chromfreies Behandlungsverfahren für Aluminium, das als wesentliche Komponenten in saurer wäßriger Lösung 0,01 bis etwa 18 Gew.-%  $H_2ZrF_6$  und 0,01 bis etwa 10 Gew.-% eines 3-(N-C<sub>1-4</sub>-alkyl-N-2-hydroxyethylaminomethyl)-4-hydroxystyrol-Polymers verwendet. Fakultative Komponenten sind 0,05 bis 10 Gew.-% dispergiertes  $SiO_2$ , 0,06 bis 0,6 Gew.-% eines Lösevermittlers für das Polymer sowie Tensid.

[0009] Es ist bekannt, Lacken Haftvermittler zuzusetzen, die die Haftung zwischen Lacküberzug und Untergrund verbessern. Lacke unterscheiden sich von Lösungen zur Konversionsbehandlung dadurch, daß die Lackschicht durch Sorptionskräfte auf der Unterlage haftet und keine chemische Reaktion mit der Unterlage eingeht. Demgegenüber reagiert eine Konversionslösung chemisch mit der Unterlage, so daß Atome aus der Unterlage in die Konversionsschicht eingebaut werden.

[0010] Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, die Haftung zwischen einer Konversionsschicht und einer hierauf aufgetragenen Lackschicht zu verbessern.

[0011] Die Erfindung betrifft eine wäßrige Lösung zum Erzeugen einer Konversionsschicht auf Metalloberflächen, die einen pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 6 aufweist und die komplexe Fluoride von Ti, Zr, Hf, Si und/oder B in einer solchen Menge, daß der Gehalt an Ti, Zr, Hf, Si und/oder B 20 bis 500 mg/l beträgt, und 0,1 bis 2 g/l haftvermittelnde Lackadditive enthält und wobei die Zusammensetzung der wäßrigen Lösung so gewählt wird, daß auf der metallischen Oberfläche keine kristalline zinkhaltige Phosphatschicht entsteht. Vorzugsweise weist die wäßrige Lösung einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 4,5 auf.

[0012] Die komplexen Fluoride der genannten Elemente können in Form der entsprechenden Fluorosäuren bzw. deren

Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalzen in die wäßrige Lösung eingebracht werden. Jedoch ist es auch möglich, die komplexen Fluoride erst in der wäßrigen Lösung selbst durch Reaktion von Flußsäure oder von Fluoriden mit den Ionen der genannten Metalle zu bilden. Beispielsweise entstehen komplexe Fluoride von Titan oder Zirkon durch Reaktion von Oxiden oder Salzen dieser Elemente mit Flußsäure.

[0013] Zusätzlich zu den komplexen Fluoriden kann die wäßrige Lösung freies Fluorid, beispielsweise in Form von Flußsäure oder von Alkalimetall- bzw. Ammoniumfluoriden enthalten. Beispielsweise kann der Gehalt an freiem Fluorid im Bereich von 0,001 bis 1 g/l liegen. Dieser Zusatz von freiem Fluorid erhöht insbesondere im Falle von schmelztauchverzinntem Stahl oder von Aluminium die Beizwirkung der wäßrigen Lösung und damit die Geschwindigkeit der Konversionsschichtbildung.

[0014] Vorzugsweise enthält die wäßrige Lösung die komplexen Fluoride von Ti, Zr, Hf, Si und/oder B in einer solchen Menge, daß der Gehalt an Ti, Zr, Hf, Si und/oder B 50 bis 400 mg/l beträgt.

[0015] Die haftvermittelnden Lackadditive sind vorzugsweise ausgewählt aus wasserlöslichen Verbindungen, die mindestens ein Element M ausgewählt aus der Gruppe B, Al, Si, Ti und Zr enthalten. Dabei können die Verbindungen ein- oder mehrkernig, insbesondere zweikernig, sein. Bei zwei- oder mehrkernigen Verbindungen ist es bevorzugt, daß sie im Molekül unterschiedliche Elemente M enthalten. Beispielsweise genannt seien Verbindungen, die sowohl Al und Ti oder sowohl Al und Zr enthalten.

[0016] Dabei sind als haftvermittelnde Lackadditive solche Verbindungen bevorzugt, bei denen an das Element M mindestens eine Hydroxylgruppe und ein oder mehrere organische Reste R gebunden sind, wobei der organische Rest oder die organischen Reste R unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Kohlenwasserstoffresten mit 3 bis 16 C-Atomen oder aus Resten  $-(CH_2)_x-Y$ , wobei x eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 10 bedeutet und Y eine Hydroxylgruppe, eine Mercaptogruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, eine Carboxylgruppe, ein Acryl- oder Methacrylsäurerest oder eine Oxiran-Gruppe oder jeweils ein Molekülfragment darstellt, das eine oder mehrere der genannten Gruppen oder Säurereste enthält.

[0017] Die mindestens eine Hydroxylgruppe kann an das Element M bereits gebunden sein, wenn die Verbindung in die wäßrige Lösung zum Erzeugen einer Konversionsschicht eingebracht wird. Es ist jedoch auch möglich, daß sich die an das Element M gebundene Hydroxylgruppe erst durch Reaktion einer Vorläuferverbindung mit Wasser in der wäßrigen Lösung zum Erzeugen einer Konversionsschicht ausbildet. Beispielsweise können an das Element M eine oder mehrere Alkoholatgruppen gebunden sein, die durch Reaktion mit Wasser durch OH-Gruppen ersetzt werden.

[0018] Als organische Reste R sind insbesondere solche Reste geeignet, die in der Silan-Chemie als reaktive Gruppen für eine Verknüpfung der Silane mit Komponenten von Farben und Lacken bekannt sind. Beispiele solcher Reste wurden vorstehend aufgeführt. Dabei können an das Element M auch mehrere unterschiedliche organische Reste R gebunden sein. Die genannte sekundäre Aminogruppe kann beispielsweise ein Teil einer Diamin- oder Polyamin-Einheit darstellen. Beispielsweise kann sie Teil eines Ethylendiamins oder eines am endständigen Stickstoffatom Methyl-substituierten Ethylendiamins sein. Ist beispielsweise Y ein Ethylendiamin-Rest, bedeutet dies, daß im organischen Rest R sowohl eine sekundäre als auch eine primäre Aminogruppe vorliegt. Bedeutet Y eine Carboxylgruppe, so ist diese im allgemeinen Fall über ein C-Atom der Carboxylgruppe mit der  $(CH_2)_x$ -Kette verbunden. Im speziellen Fall eines Acryl- oder Methacrylsäure-Restes ist dieser über die Carboxyl-Funktion selbst, also esterartig, an die  $(CH_2)_x$ -Kette gebunden. Hierdurch liegt die Doppelbindung des Säurerestes endständig und kann daher mit Lackbestandteilen copolymerisiert werden. Eine Oxiran-Gruppe kann beispielsweise einen Teil eines Glycidoxypopyl-Restes bilden.

[0019] Dabei kann Y nicht nur eine der vorstehend genannten Gruppen als solche, sondern auch ein mehrere Atome enthaltendes Molekülfragment darstellen, das eine oder mehrere der vorstehend aufgezählten Gruppen oder Säurereste enthält. Beispielsweise kann Y ein Molekülfragment bedeuten, in dem sowohl eine Hydroxylgruppe als auch eine Carboxylgruppe vorhanden ist. Die schon beispielhaft genannte Glycidoxypopyl-Gruppe ist ein Molekülfragment, in dem sowohl eine Hydroxylgruppe als auch eine Oxiran-Einheit auftritt.

[0020] Neben den Hydroxylgruppen bzw. deren Vorläuferfragmenten und den vorstehend aufgezählten organischen Resten R können an das Element M noch weitere Gruppen oder Liganden gebunden sein, die unter den Reaktionsbedingungen, wie sie bei der erfindungsgemäßen Verwendung auftreten, chemisch nicht reagieren. Beispielsweise können dies Alkylreste oder Carboxylreste sein. Insbesondere dann, wenn die Moleküle des haftvermittelnden Lackadditivs mehrkernig sind, also mindestens 2, gegebenenfalls unterschiedliche, Elemente M enthalten, sind diese in der Regel über Liganden verknüpft. Dies können beispielsweise Carboxylgruppen sein. Aber auch Hydroxylgruppen oder Alkoholatgruppen können eine solche verbrückende Funktion übernehmen.

[0021] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind solche haftvermittelnden Lackadditive bevorzugt, die als Element M Al oder eine Kombination von Al mit einem der anderen genannten Elemente M, insbesondere mit Zr, enthalten.

[0022] Vorzugsweise enthält die wäßrige Lösung zusätzlich 50 bis 2000 mg/l, insbesondere 100 bis 1000 mg/l organische Polymere. Beispielsweise können die organischen Polymere ausgewählt sein aus Epoxidharzen, Aminoplastharzen, Tanninen, Phenol-Formaldehydharzen, Polycarbonsäuren, polymeren Alkoholen und/oder deren Veresterungsprodukten mit Polycarbonsäuren, Poly-4-vinylphenolverbindungen, Aminogruppen enthaltenden Homo- oder Copolymer-Verbindungen und Polymeren oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon. Die Verwendung derartiger Polymere auf dem Gebiet der Metalloberflächenbehandlung ist bekannt. Sie sind beispielsweise näher charakterisiert in der DE-A-10 010 758, worauf zur näheren Auswahl bevorzugter Polymere verwiesen wird.

[0023] Je nach Substrat kann die wäßrige Lösung zusätzlich jeweils 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 g/l Ionen eines oder mehrerer der Metalle Mn, Ce, Li, V, W, Mo, Mg, Zn, Co und Ni enthalten. Diese zusätzlichen Metallionen können Korrosionsschutzwirkung und Lackhaftung weiter verbessern. Aus Umweltgründen wird man jedoch versuchen, auf die Verwendung von Co und Ni zu verzichten.

[0024] Weiterhin kann die wäßrige Lösung zusätzlich jeweils 0,001 bis 1,5, vorzugsweise 0,1 bis 1 g/l Phosphorsäure, phosphorige Säure, Phosphonsäure und/oder jeweils deren Anionen und/oder jeweils deren Ester enthalten. Dabei sind Ester so zu wählen, daß sie wasserlöslich oder wasserdispersierbar sind. Auch diese Zusätze verbessern Korrosionsschutzwirkung und Lackhaftung. Jedoch ist gemäß dem Grundgedanken der vorliegenden Erfindung darauf zu achten,

keine solche Kombination von Zusätzen zu wählen, die zur Bildung einer kristallinen zinkhaltigen Phosphatschicht führt. Beispielsweise gelingt dies dadurch, daß die Behandlungslösung nicht gleichzeitig Zink und/oder Mangan in Konzentrationen von oberhalb 0,3 g/l und Phosphorsäure bzw. Phosphationen in Konzentrationen von oberhalb 3 g/l enthält.

**[0025]** Vorteilhaft ist es jedoch, wenn die wäßrige Lösung weiterhin eine oder mehrere Komponenten enthält, die auf dem technischen Gebiet der Phosphatierung als sogenannte Phosphatierungsbeschleuniger bekannt sind. Bei der Phosphatierung haben derartige Beschleuniger die Hauptaufgabe, die Bildung von Blasen elementaren Wasserstoffs auf der Metalloberfläche zu verhindern. Dieser Effekt wird auch als Depolarisierungseffekt bezeichnet. Wie bei der konventionellen Phosphatierung hat dies auch bei der erfindungsgemäßen Lösung zur Folge, daß die Bildung der Konversionsschicht rascher erfolgt und daß diese gleichmäßiger ausgebildet wird. Demgemäß ist es bevorzugt, daß die wäßrige Lösung einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus

- 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
- 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
- 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
- 0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
- 1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
- 0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide,
- 0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin,
- 1 bis 500 mg/l Nitriten,
- 0,5 bis 5 g/l Chlorationen

enthält.

**[0026]** Da ein besonderes Ziel der Erfindung darin besteht, auf die Verwendung von toxischen Chromverbindungen zu verzichten, ist es bevorzugt, daß die wäßrige Lösung frei ist von Chrom. Zusätze von Chromverbindungen zu der wäßrigen Lösung könnten sich zwar im Einzelfall positiv auf den Korrosionsschutz auswirken, jedoch sind Korrosionsschutz und Lackhaftung, die sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielen lassen, auch ohne Verwendung von Chromverbindungen auf dem betroffenen Anwendungsgebiet ausreichend.

**[0027]** Prinzipiell kann die wäßrige Lösung, die die einzelnen Komponenten in Anwendungskonzentration zum Erzeugen der Konversionsschicht enthält, durch Auflösen der einzelnen Bestandteile in Wasser in der erwünschten Anwendungskonzentration am Ort der Anwendung hergestellt werden. In der Praxis geht man jedoch üblicherweise so vor, daß ein aus einem oder mehreren Gebinden bestehendes Konzentrat zum Anwender transportiert wird, der am Ort der Anwendung aus dem Konzentrat bzw. den Konzentraten durch Verdünnen mit Wasser die anwendungsfertige Lösung herstellt. Demnach umfaßt die Erfindung ein in einem oder mehreren, insbesondere in zwei, Gebinden vorliegendes wäßriges Konzentrat, das nach Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 50 und 500, insbesondere zwischen 100 und 300, und erforderlichenfalls Einstellen des pH-Wertes eine wäßrige Lösung der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung ergibt. Ob man das Konzentrat in einem oder zwei Gebinden vertreibt, hängt insbesondere davon ab, ob es ein organisches Polymer enthält und ob dieses Polymer in Anwesenheit der anderen Bestandteile des Konzentrats stabil ist. Sofern kein organisches Polymer anwesend ist oder dieses in dem wäßrigen Konzentrat in Gegenwart der anderen Bestandteile stabil ist, stellt man das Konzentrat vorzugsweise in einem Gebinde bereit. Bestimmte organische Polymere wie beispielsweise Polyacrylate sind jedoch in Gegenwart der anorganischen Komponenten des Konzentrats in der Regel nicht stabil, sondern flocken aus oder führen zu einer Gelbildung. In diesem Fall ist es vorzuziehen, das Konzentrat auf mindestens 2 Gebinde aufzuteilen, wobei das eine Gebinde vorzugsweise die komplexen Fluoride, das andere Gebinde vorzugsweise die organischen Polymere enthält. Die haftvermittelnden Lackadditive können entweder dem Gebinde mit den komplexen Fluoriden oder dem Gebinde mit den organischen Polymeren zugesetzt werden, wobei letzteres bevorzugt ist. Die haftvermittelnden Lackadditive können jedoch auch in einem dritten Gebinde bereitgestellt und erst der anwendungsfertigen verdünnten Lösung der anderen Komponenten zugegeben werden.

**[0028]** Ein weiterer Aspekt der Erfindung liegt in einem Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen, wobei man die Metalloberflächen für eine Zeitdauer zwischen 0,5 und 5 Minuten zum Erzeugen einer Konversionsschicht mit einer wäßrigen Lösung der vorstehend beschriebenen Art in Berührung bringt.

**[0029]** Die Metalloberflächen wählt man vorzugsweise aus aus solchen, die im Architekturbereich, im Maschinenbau, in der Möbel- und Haushaltsgeräteindustrie sowie im Schiffs-, Flugzeug- und Fahrzeugbau gebräuchlich sind. Dies sind insbesondere Oberflächen von Stahl, von elektrolytisch oder im Schmelztauchverfahren verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, sowie von Zink, Aluminium und Magnesium sowie von Legierungen, die zu mindestens 50 Atom-% aus Eisen, Zink, Aluminium oder Magnesium bestehen.

**[0030]** Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte wäßrige Lösung hat vorzugsweise eine Temperatur zwischen Umgebungstemperatur (etwa 15 bis 20°C) bis etwa 70°C. Dabei ist der Temperaturbereich von 25 bis 40°C bevorzugt. Die Metalloberflächen können mit der wäßrigen Lösung durch Bespritzen mit der wäßrigen Lösung oder durch Eintauchen in die wäßrige Lösung sowie im no-rinse-Verfahren in Kontakt gebracht werden. Generell läßt man die wäßrige Lösung bei Spritz- oder Tauchverfahren für eine Zeitdauer im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 5 Minuten auf die Metalloberflächen einwirken. Dabei ist bei Spritzverfahren ein Zeitraum im Bereich von 1 bis 3 Minuten, bei Tauchverfahren ein Zeitraum von 2 bis 5 Minuten bevorzugt. Im no-rinse-Verfahren werden die Lösungen ohne Zwischenspülung etwa 3 bis etwa 30 Sekunden nach dem Auftragen auf die Metalloberflächen eingetrocknet.

**[0031]** Insbesondere Automobilkarosserien oder Haushaltsgeräte werden häufig aus unterschiedlichen Materialien gefertigt. Beispielsweise können Stahl und/oder auf unterschiedliche Weise verzinkte Stähle untereinander oder mit Bauteilen aus Aluminium und/oder Magnesium bzw. jeweils deren Legierungen kombiniert werden. Eine besondere Stärke des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß auch in solchen Fällen auf den unterschiedlichen Materialien eine wirksame Korrosionsschutzschicht erzeugt wird. Demnach ist eine spezielle Ausführungsform der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß Fahrzeugkarosserien oder Haushaltsgeräte behandelt werden, die Oberflächen aus mindestens 2 Materialien ausgewählt aus Zink, Aluminium, Magnesium, Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit anderen Legierungsbestandteilen aufweisen.

- [0032] Üblicherweise folgt auf den Schritt der Konversionsschichtbildung (= Korrosionsschutzbehandlung) eine Lackierung der Metalloberflächen mit einem elektrolytisch abscheidbaren Tauchlack oder mit einem Pulverlack. Für Fahrzeugkarosserien ist die elektrolytische Tauchlackierung, insbesondere die kathodische Tauchlackierung bevorzugt. Hierfür sind auch moderne bleifreie oder bleiarne kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke geeignet, also solche Tauchlacke, die weniger als 500 mg Blei pro kg Trockensubstanz in der Lacksuspension enthalten. Auch Haushaltsgeräte können elektrolytisch tauchlackiert werden. Aus Kostengründen zieht man hierfür jedoch eine Pulverlackierung vor. Weiterhin wird im Architekturbereich sowie in der Möbelindustrie häufig eine Pulverlackierung bevorzugt. Demnach ist das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, daß die Lackierung nach der Korrosionsschutzbehandlung mit einem Elektrotauchlack oder einem Pulverlack erfolgt. 5
- [0033] Das erfindungsgemäße Verfahren ist üblicherweise eingebettet in die Abfolge Reinigen, Konversionsschutzbehandlung und Lackieren. Zwischen diesen Verfahrensschritten können eine oder mehrere Spülstufen mit Brauchwasser, Stadtwater oder vollentsalztem Wasser vorgesehen werden. Für die Spülschritte können Spritz- oder Tauchverfahren eingesetzt werden. Die Ausführungsbeispiele zeigen eine typische Verfahrensfolge. 10

## Ausführungsbeispiele 15

[0034] Für die Versuche wurden Aluminiumbleche der Qualität AA 6016 (AC 120) verwendet: Die Probebleche wurden dem nachstehenden Verfahrensgang unterzogen, wobei alle Schritte im Tauchverfahren durchgeführt wurden: 20

1. Reinigen mit einem alkalischen Reiniger der Anmelderin: Ridoline® 124 (2%ig) und Ridoline® 120 WX (0,1%ig) 55°C, 5 Minuten,
2. Spülen mit vollentsalztem Wasser,
3. Spülen mit vollentsalztem Wasser,
4. Konversionsschichtbildung durch Behandlung mit einem Testprodukt gemäß Tabelle 1 (pH 2,5, 30°C, 2,5 Minuten), 25
5. Trocknen durch Abblasen mit Preßluft,
6. Aufbringen von TGIC-freiem Polyethylen-Pulverlack.

[0035] An den so vorbehandelten Blechen wurden folgende Lackhaftungstests durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengestellt sind: 30

1. Kochtest: 2 Stunden in vollentsalztem Wasser bei 100°C
2. Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409
3. Gitterschnitt mit Tiefung 5 mm in Anlehnung an DIN EN ISO 2509 und DIN EN ISO 1520
4. Dornbiegeversuch nach DIN EN ISO 1519 35

Tabelle 1

## Testprodukte

Testprodukt	Zusammensetzung
Vergleich	75 mg/l Ti als $\text{TiF}_6^{2-}$ 125 mg/l Poly-(5-vinyl-2-hydroxybenzyl)-N-methylglucamin (Henkel KGaA)
Beispiel 1	75 mg/l Ti als $\text{TiF}_6^{2-}$ 500 mg/l Chartwell B 515.1 <sup>a)</sup> (in Ethylenglycol)
Beispiel 2	75 mg/l Ti als $\text{TiF}_6^{2-}$ 500 mg/l Chartwell B 515.1 W <sup>a)</sup> (in Wasser)
Beispiel 3	75 mg/l Ti als $\text{TiF}_6^{2-}$ 500 mg/l Chartwell B 515.4 W <sup>b)</sup> (in Ethylenglycol)

<sup>a)</sup> Handelsprodukt der Firma Chartwell International Inc., Attleboro Falls, MA 02763 (US): Lackadditiv mit  $M = \text{Al} + \text{Zr}$ ,  $Y = -\text{NH}_2$  (entsprechend Anspruch 3)

<sup>b)</sup> Handelsprodukt der Firma Chartwell International Inc., Attleboro Falls, MA 02763 (US): Lackadditiv mit  $M = \text{Al}$ ,  $Y = -\text{NH}_2$  (entsprechend Anspruch 3)

Tabelle 2

## Prüfergebnisse

Beispiel	Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409 nach Kochtest	Erichsentiefung (5 mm) im Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409 nach Kochtest	Dornbiegeversuch nach DIN EN ISO 1520 Dorn von 5 mm nach Kochtest
Vergleich	Gt 0	Gt 2	i.o
Beispiel 1	Gt 0	Gt 1	i.o
Beispiel 2	Gt 0	Gt 0	i.o
Beispiel 3	Gt 0	Gt 0	i.o

## Patentansprüche

1. Wäßrige Lösung zum Erzeugen einer Konversionsschicht auf Metalloberflächen, die einen pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 6 aufweist und die komplexe Fluoride von Ti, Zr, Hf, Si und/oder B in einer solchen Menge, daß der Gehalt an Ti, Zr, Hf, Si und/oder B 20 bis 500 mg/l beträgt, und 0,1 bis 2 g/l haftvermittelnde Lackadditive enthält und wobei die Zusammensetzung der wäßrigen Lösung so gewählt wird, daß auf der metallischen Oberfläche keine kristalline zinkhaltige Phosphatschicht entsteht.

2. Wäßrige Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die haftvermittelnden Lackadditive ausgewählt sind aus wasserlöslichen Verbindungen, die mindestens ein Element M ausgewählt aus der Gruppe B, Al, Si, Ti und



Zr enthalten.

3. Wäßrige Lösung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß an das Element M mindestens eine Hydroxylgruppe und ein oder mehrere organische Reste R gebunden sind, wobei der organische Rest oder die organischen Reste R unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Kohlenwasserstoffresten mit 3 bis 16 C-Atomen oder aus Resten  $-(CH_2)_x-Y$ , wobei x eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 10 bedeutet und Y eine Hydroxylgruppe, eine Mercaptogruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, eine Carboxylgruppe, ein Acryl- oder Methacrylsäurerest oder eine Oxiran-Gruppe oder jeweils ein Molekülfragment darstellt, das eine oder mehrere der genannten Gruppen oder Säurereste enthält.

4. Wäßrige Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 50 bis 2000 mg/l organische Polymere enthält.

5. Wäßrige Lösung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere ausgewählt sind aus Epoxidharzen, Aminoplastharzen, Tanninen, Phenol-Formaldehydharzen, Polycarbonsäuren, polymeren Alkoholen und/oder deren Veresterungsprodukten mit Polycarbonsäuren, Poly-4-vinylphenolverbindungen, Aminogruppen enthaltenden Homo- oder Copolymer-Verbindungen und Polymeren oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon.

6. Wäßriges Konzentrat in einem oder zwei Gebinden, das nach Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 50 und 500 und erforderlichenfalls Einstellen des pH-Wertes eine wäßrige Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 ergibt.

7. Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen für eine Zeitdauer zwischen 0,5 und 5 Minuten mit einer wäßrigen Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in Berührung bringt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Korrosionsschutzbehandlung eine Lackierung erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Lackierung mit einem Elektrotauchlack oder einem Pulverlack erfolgt.

- Leerseite -